

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-287435

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

F01N 3/08

B01D 53/86

B01D 53/94

(21)Application number : 08-097193

(71)Applicant : MITSUBISHI MOTORS CORP

(22)Date of filing : 18.04.1996

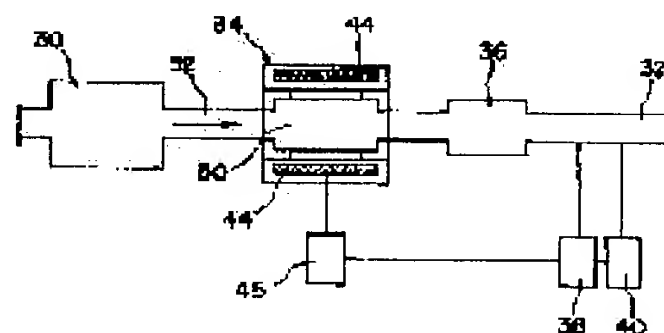
(72)Inventor : DOMEKI REIKO

## (54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust emission control device of an internal combustion engine wherein methanol is produced from carbon dioxide and water in exhaust gas from the engine using a photo-catalyzer and nitrogen oxide in the exhaust gas is reduced using the produced methanol as a reducing agent.

**SOLUTION:** On a pass 32 for exhaust gas from an internal combustion engine 30, a photo-catalyzer 34 and a reducing catalyzer 36 are disposed in turn from the upper stream. Using carbon dioxide and water in the exhaust gas, methanol is produced, thereafter this methanol is applied to a reducing catalyzer 36 as a reducing agent, allowing nitrogen oxide in the exhaust gas to rarefy.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-287435

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/08			F 0 1 N 3/08	B
				Z
B 0 1 D 53/86			B 0 1 D 53/36	J
53/94				1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-97193

(22)出願日 平成8年(1996)4月18日

(71)出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(72)発明者 百目木 礼子

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車  
工業株式会社内

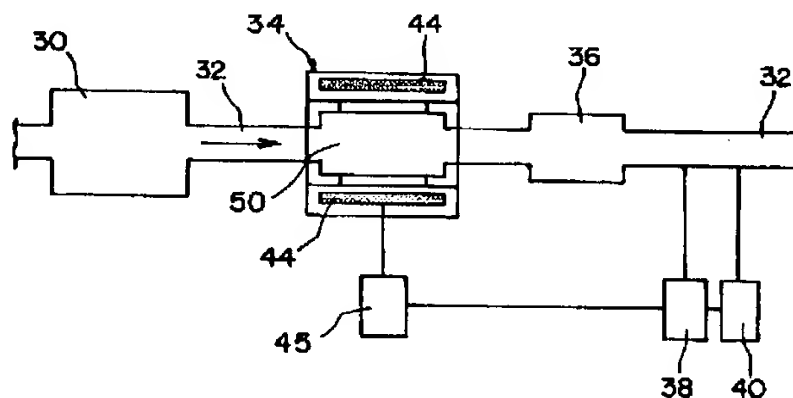
(74)代理人 弁理士 真田 有

#### (54)【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化装置

#### (57)【要約】

【課題】 内燃機関の排ガス浄化装置に関し、上記内燃機関からの排ガス中の二酸化炭素と水とから、光触媒を使用してメタノールを生成させ、この生成されたメタノールを還元剤として上記排ガス中の窒素酸化物を低減せしめる。

【解決手段】 内燃機関30の排ガス通路32に、上流から光触媒34、還元触媒36を配設し、上記排ガス中の二酸化炭素と水とから光触媒34を使用してメタノールを生成させ、この生成されたメタノールを還元剤として、還元触媒36に使用して上記排ガス中の窒素酸化物を低減せしめる。



1

## 【特許請求の範囲】

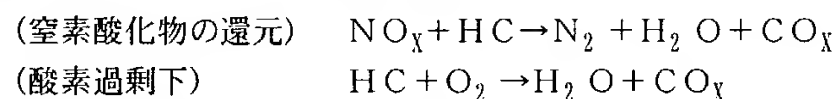
【請求項1】 内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設され、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用し該  $\text{NO}_x$  を除去できるように構成されていることを特徴とする、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】 該還元触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分に、酸化触媒が配設されたことを特徴とする、請求項1記載の内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】 内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用することで該  $\text{NO}_x$  を除去できるように構成されていることを特徴とする、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】 内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の hidrocarbon 濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段及び該 hidrocarbon 濃度検出手段で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、

上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触



又、現在排ガス中の  $\text{HC}$  の有効な還元剤に転化する手段が確立されておらず、ある種の  $\text{HC}$  をいれてやれば、多少活性化できるため、ある程度の上記窒素酸化物の浄化を行うことができるが、上記  $\text{HC}$  (還元剤) を添加するための該  $\text{HC}$  を貯蔵するタンクが必要であり、該タンクの交換や  $\text{HC}$  (還元剤) を補給をしなければならない欠点があり、未だ有効な  $\text{HC}$  (還元剤) を上記エンジンに搭載するには至っていない。

2

媒の還元剤として使用することで該  $\text{NO}_x$  を除去できるように構成されていることを特徴とする、内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項5】 該光触媒が二酸化チタン系の触媒として構成されるとともに、該還元触媒が銀系、アルミナ系の触媒として構成されたことを特徴とする、請求項1, 3, 4のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関の排ガス浄化装置に関し、該内燃機関からの排ガス中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) とから光触媒を用いてメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成させ、上記で生成されたメタノールを還元剤として窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を低減する内燃機関の排ガス浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】周知のように、現在ディーゼルエンジン、希薄混合気燃焼のガソリンエンジン等のリーンバーンエンジンの排ガス等、酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の除去を対象とした触媒が種々提案されているが、いずれも窒素酸化物の除去率と耐久性において問題があり、その実用化には暫く時間を要するものと考えられている。

【0003】又、上記過剰酸素を含む排ガスには、酸素と  $\text{NO}_x$  と  $\text{HC}$  の微妙なバランス下でのみ浄化性能を示す三元触媒を使用することができない。一方、軽油を排ガス中に噴射することにより多少の上記窒素酸化物を除去できる触媒があるが、この軽油を添加する触媒の場合の問題点としては、浄化率が低いことである。

【0004】上記軽油は種々の hidrocarbon からなっているが、その中で最も有効な hidrocarbon として有効に作用するものが少なく、又有効な還元剤に転化する触媒もない。又、軽油を添加する触媒では、軽油を触媒に噴射するために、その分燃費が低下する欠点を有している。

【0005】又、上記過剰酸素を含む排ガスにおいては、還元剤を添加しても添加された還元剤が直接酸化してしまい  $\text{NO}$  又は  $\text{NO}_2$  を還元することができないため窒素酸化物が低減されない。

【0006】上記のような現状のなかで、上記ディーゼルエンジン等のリーンバーンエンジンの排ガス等、酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物の還元除去方法として提案がなされているが、例えば特開平6-198132号公報がある。該公報記載の技術は、過剰の酸素が存在する酸化雰囲気中、メタノールの存在下において、錫を含有しているアルミナ触媒と窒素酸化物を含む排ガスとを接触させることにより上記窒素酸化物を還元除去す

3

るものであり、これはメタノールそのものを、特別に設けたタンクに貯蔵し保持しておくものである。

【0007】又、その他の従来例として、自動車の排気ガス浄化装置として光触媒を用いた提案がなされているが、例えば実開平4-76924号公報がある。該公報記載の技術は、図5に示したように中・高温の排ガスを浄化する中・高用三元触媒2と、紫外線の照射により排ガスを浄化する光触媒4と、排気ガスの光触媒4への流路を開閉する開閉弁5と、光触媒4に紫外線を照射する紫外線照射ランプ3と、温度センサ9で排ガス温度を検知し、該排ガスが所定温度未満の低温であれば、開閉弁5を開いて低温の該排ガスを光触媒4に導くと共に紫外線照射ランプ3を点灯させて光触媒4に紫外線を照射させる制御部7とを備えたものである。

【0008】上記実開平4-76924号公報記載の技術では、温度センサ9で排ガスの温度を検知し、排ガス温度が摂氏300度未満であれば、制御部7は電磁弁10にON信号を出力し、ダイヤフラム8に吸気圧力Pを作用させ開閉弁5を開き、排ガスを光触媒4に導くと共に、紫外線ランプ3を点灯させて紫外線を照射せしめるものである。

【0009】従って、上記において、先ず中・高温用触媒2でHC、CO、NO<sub>x</sub>をある程度浄化せしめ、ここでの浄化は未だ不十分であるため、更に排ガスを光触媒4で紫外線照射ランプ3の照射によりHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化を行ない低温時の排ガスを浄化する。又、温度センサ9が摂氏300度以上の中・高温の排ガスを検知すれば、制御部7は電磁弁10にOFF信号を出力し、吸気圧力Pの供給を停止して開閉弁5を閉じて排気管1と上流バイパス管11との連通を閉じると共に、紫外線照射ランプ3を消灯させる。

【0010】そして、排ガスは光触媒4には導かれずに中・高用温触媒2に導かれHC、CO、NO<sub>x</sub> NOを浄化するものである。この為、上記装置では、エンジンの始動直後の短い時間の間のみ紫外線を照射をさせ、又排ガスが中・高温となればその有害成分を中・高温用触媒2で浄化するため、使用温度範囲が制限されないようにしたものである。

【0011】上記のように、実開平4-76924号公報記載の技術は、排ガスの低温時における上記窒素酸化物を光触媒4の作用により除去するものであり、この光触媒4自身が上記紫外線照射により窒素酸化物を除去する作用を有する組成から形成されているものである。又、上記の他に上記光触媒自身から直接メタノールを生成する、工業製品としての薬品を製造するものも知られている。

【0012】更に、ボイラー等から排出される二酸化炭素による地球の温暖化を低減するために、二酸化炭素をメタノールとして生成し固定化した有用物質を製造し、再利用しようとするものもある。

4

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の上記特開平6-198132号公報記載の技術では、上記排ガス中にメタノールを直接噴射するものであるから、メタノールを貯蔵するタンクを特別に設けなければならない、特に自動車の場合には総重量の増加となるから、燃費悪化となり、又メタノールタンク及びその供給のための維持管理がかかりコストの増大となる欠点がある。

【0014】上記の実開平4-76924号公報記載の技術は、排ガスの低温時における上記窒素酸化物を光触媒4の作用により除去するものであり、この光触媒4自身が上記紫外線照射により窒素酸化物を除去する作用を有する組成から形成されているものであり、しかも上記エンジンの始動直後の排ガスの低温時のみにしか使用しないもので、該排ガス浄化装置全体から考慮すると有効に活用しているものではなく、コストが嵩むことになる。

【0015】又、その他の従来例として説明したものは、単なる薬品としてのメタノールの製造方法であり、又地球の温暖化を低減するために、二酸化炭素をメタノールとして生成し固定化した有用物質を製造し、再利用できるようにしたものである。従って、上記したいずれの従来技術も、例えば自動車に搭載されるエンジンの排ガス浄化装置のように、軽量、コンパクトで且つコストの安価な上記装置を製造しようとする技術思想は示唆されておらず、又その何等の記載もない。

【0016】又、上記排ガス通路中の排ガスの中に含有する成分からメタノールを生成し、その生成されたメタノールを還元剤として、上記排ガス通路の下流に設けられた還元触媒に流入せしめ、上記排ガス中の上記NO<sub>x</sub>を除去するという技術思想にもとづく上記装置を製造することができる示唆する記載もない。本発明は、このような課題に鑑み創案されたもので、内燃機関からの排ガス中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)とから光触媒を用いてメタノール(CH<sub>3</sub>OH)を生成させ、上記で生成されたメタノールを還元剤として窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を低減する内燃機関の排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】このため、請求項1記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設され、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール(CH<sub>3</sub>OH)を生成し、上記還元触媒でこの生成されたメタノールを還元剤として使用して該NO<sub>x</sub>を除去できるように構成されていることを特徴としている。

【0018】請求項2記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、請求項1記載の構成において、該還元触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス

5

通路部分に、酸化触媒が配設されたことを特徴としている。請求項3記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用することで該 $\text{NO}_x$ が除去できるように構成されていることを特徴としている。

【0019】請求項4記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中のヒドロカーボン濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段及び該ヒドロカーボン濃度検出手段で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用することで該 $\text{NO}_x$ が除去できるように構成されていることを特徴としている。

【0020】請求項5記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置は、請求項1、3、4のいずれかに記載の構成において、該光触媒が二酸化チタン系の触媒として構成されるとともに、該還元触媒が銀系、アルミナ系の触媒として構成されたことを特徴としている。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図1～4により、本発明の実施の形態について説明すると、図1は本発明の内燃機関の排ガス浄化装置をディーゼルエンジンに適用した場合を模式的に示した説明図、図2は図1の光触媒の構造を示す説明図であり、(A)は図1の光触媒の断面を示す概略説明図、(B)は図2(A)の2B-2B線に沿う断面図、図3は本発明の実施形態の応用例を示す図1と同様の状態を示す説明図、図4は本発明の実施形態のその他の応用例を示す図3と同様の状態を示す説明図である。

【0022】図1に示したように、ディーゼルエンジン30の排ガス通路32には二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 系の材料で形成された光触媒34が接続されており、その下流に排気管32を介してアルミナ系、銀 (Ag) 系等

6

の材料で形成された還元触媒36が接続されている。更に、還元触媒36の下流の排ガス通路32に、窒素酸化物濃度検出手段38とヒドロカーボン濃度検出手段40が設けられ制御手段45に接続され、これらの検出された出力信号により光触媒34の光源44の照射量が制御される。

【0023】又、制御手段45は、窒素酸化物濃度検出手段38、ヒドロカーボン濃度検出手段40の内少なくとも窒素酸化物濃度検出手段38で検出れた検出結果の出力信号により、上記光触媒34への光量を制御するCPU等を内蔵している。又、上記の窒素酸化物濃度検出手段38とヒドロカーボン濃度検出手段40で検出された上記の窒素酸化物濃度とヒドロカーボン濃度との比率で窒素酸化物の浄化率とヒドロカーボン濃度を計算して、その値に相当する出力信号を制御手段45により制御し、上記光源からの光量が調整されるように構成されている。

【0024】次に、光触媒34の構成を、図2について説明する。光触媒34は、触媒室54aと光源室54bとを形成するケーシング54と、触媒室54aに配設される光触媒本体50と、光源室54bに配設される光源44とから形成されている。そして、光触媒本体50の両端を金網に石綿等の断熱材を含有せしめて圧縮成形されたワイヤメッシュ型ガasket52が、ケーシング54内の支持部54c、54dと光触媒50との間に圧縮された状態になるように配設されている。

【0025】又、上記の触媒室54aと光源室54bとの境界には、耐熱性、耐振動性、耐衝撃性の、例えば石英ガラスや光線を発散する凹レンズ等の光透過部材58が触媒室54aの外周に取付けられている。従って、図2(A)、(B)に示したように上記排ガスが光触媒34を通過しても、上記の光透過部材58と触媒50で包囲される間隙54eは、メッシュ型ガasket52により密閉されているので、上記排ガスが浸入することがないように構成され、光源44からの光の透過を妨げられないことがない。

【0026】又、ワイヤメッシュ型ガasket52は耐熱性、弾性力性、気密性等があるので、耐熱、耐振動、耐衝撃から保護され、間隙54eに排ガスが浸入しないように光触媒本体50が支持されている。又、ワイヤメッシュ型ガasket52は、上記のものに限られるものではなく、耐熱性、弾性力性、気密性、耐振動性、耐衝撃性等があり、光触媒本体50を担持できる固定部材であればよい。

【0027】又、触媒室54aの外周を包囲するように光源室54bが設けられ、上記の光透過部材58に対応するように開口54fが設けられると共に、この開口54f及び光透過部材58を介して上記光が光触媒本体50に到達できるように、光源室54bに光源44が設けられている。又、上記の光触媒本体50に対して光源4

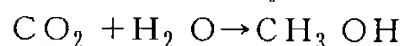


7

4が特に小さい場合には、光透過部材58を光線を発散させる凹レンズを使用すれば、この凹レンズ58により小さい光を発散させ大きな光触媒本体50に対して全体的に上記光を照射することができる。

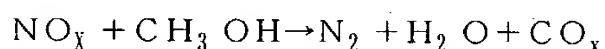
【0028】又、光触媒本体50を円筒形状ではなく、楕円筒状に形成すれば、薄い形状に形成できるので、上記光の透過率のよい小型の光触媒34にすることができる。又、図2に示したように光触媒本体50の中に耐熱性の優れた光源を、詳細には図示しないが、配設すれば光触媒50の活性化を促進することができる。上記の光源44は通常使用されるランプ、蛍光灯等がよく、又光ファイバを光触媒本体50の外周に沿って光源室54bに配設し、離れた部位に設けられた光源から光を伝達せしめてもよく、又バッテリー電源や太陽光線のエネルギーを利用することができる。

【0029】本実施形態は上記のように構成されているので、エンジン30からの排ガスが排ガス通路32を介して光触媒34に入ると光源44からの光を受けて、光触媒本体50の二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )と排ガス中の $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ とが作用して次の化学式に示したようにメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )が生成される。



この生成メタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )が還元触媒剤として、下流側のアルミナ系、銀系(Ag系)等で形成された還元触媒36に流れ、上記排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応せしめて次の化学式に示したように、 $\text{NO}_x$ を高い効率で除去することができるものである。

【0030】



又、光触媒50を通過後、窒素酸化物濃度検出手段38、ハイドロカーボン濃度検出手段40で検出し、排ガス中の $\text{NO}_x$ とHCの濃度の比率で $\text{NO}_x$ の浄化率とHCの量を制御手段45で計算して、その値に相当する出力信号が出力され光量が調整されるので、光源44のエネルギーを最低限に押さえることができる。

【0031】又、上記では窒素酸化物濃度検出手段38、ハイドロカーボン濃度検出手段40からの検出信号を用いて、光源44の制御量を決定したが、これに限られるものではなく、窒素酸化物濃度検出手段38により上記 $\text{NO}_x$ 量を浄化するためのメタノールの必要量を制御手段45で計算し、光源44の作動時間を制御するようにしても、上記と同様の作用効果を奏することができるものである。

【0032】上記実施形態では還元触媒36の下流側にHC、 $\text{NO}_x$ の窒素酸化物濃度検出手段38、ハイドロカーボン濃度検出手段40を設けたが、上記の光触媒50と還元触媒36との間に設けても、上記と同様の作用効果を奏することができるものである。次に、上記本発明の実施形態の応用例を図3について説明するが、上記実施形態と実質的に同一部位には同一符号を付して説明

8

する。

【0033】図3に示したものは、基本原理は図1に示したものと同様であるので上記の窒素酸化物濃度検出手段38、ハイドロカーボン濃度検出手段40は記載していないが、上記実施形態と同様に配設すれば同様の作用効果が奏せられることは言うまでもない。従って、上記実施形態と相違する点について説明すると、本応用例は上記実施形態に対して窒素酸化物濃度検出手段38の下流側の排ガス通路32を介して上記メタノールを酸化せしめる酸化触媒60を配設したものである。

【0034】本応用例は上記のように構成されているので、エンジン30からの排ガスを図1で説明したように、光触媒50で排ガス中の $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ とにより上記のようにメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )を生成し、この生成されたメタノールを還元剤として還元触媒36に流入せしめ、この生成されたメタノールで上記排ガス中の $\text{NO}_x$ を還元して、 $\text{NO}_x + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_x$ のように $\text{NO}_x$ を除去するものである。

【0035】更に、還元触媒36で $\text{NO}_x$ が除去された排ガス中には余ったメタノールが存在しているが、還元触媒36の下流側に配設されている酸化触媒60で次の化学式、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ のように酸化し、無害な $\text{CO}_2$ とするものである。従って、本実施形態の応用例では、エンジンの排ガス中の成分から生成されるメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )を還元剤とした時、上記銀系、アルミナ系等の還元触媒等において、高い $\text{NO}_x$ の浄化率が得られ、軽油、及びHC等の添加の必要がなく運転コストを低減することができる。

【0036】又、前記した図1に示す本発明の実施形態の還元触媒36の下流側に酸化触媒60を配設した場合及び上記応用例の場合においても、上記酸化触媒60に電気ヒータ62を配設しておけば、エンジン30の始動時のような排ガス温度が低温時における $\text{NO}_x$ と $\text{CO}_2$ が少なくHCが多い状態の時に、温度検出手段64を酸化触媒60の近傍のいずれかの適宜部位に設けて上記温度を検出し、該温度に応じた出力信号を図1に示した制御手段45に伝達せしめ、電気ヒータ62をON、OFFして低温時に酸化触媒60を通過する排ガス中のHCに対して酸化を促進するようにでき、低温時のHCを効果的に除去することができる。

【0037】又、排ガス中の煤を除去したい場合には、上記の本発明の実施形態及び応用例のどちらの場合でも、図4に示したようにエンジン30と光触媒34との間に、上記煤を除去するためのトラップフィルタ70を配設すればよい。従って、本発明はエンジンの排ガスの低温時から中・高温時に渡って、上記排ガスを浄化することができるものである。

【0038】前記した従来装置のように、特別に設けた軽油、HC、 $\text{CH}_3\text{OH}$ を上記排ガス中に噴射したりする機器を必要としたり、又上記の軽油、HC、 $\text{CH}_3\text{O}$

9

Hの貯蔵用タンクや上記軽油の場合には上記した特別な軽油タンクを設けない場合には燃料用の軽油タンクを増大しりする必要がないので、コストも安く、それらの日常の整備管理も全く必要としない。

【0039】しかも本発明は、エンジンの排ガス中の成分から生成されるメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を還元剤とするので、銀系、アルミナ系触媒等において、高い $\text{NO}_x$ 浄化率が得られ、上記のように軽油、及びHC等の添加の必要がなく運転コストを低減することができる。

又、運転条件によって、 $\text{NO}_x$ 及びHCの排ガス中の濃度が異なるが、窒素酸化物濃度検出手段38及びハイドロカーボン濃度検出手段40で濃度を検出し、光触媒34に与えるエネルギーを調整することにより、反応に必要な適量の $\text{CH}_3\text{OH}$ を生成することができるため、エネルギーを節約が可能で余剰の $\text{CH}_3\text{OH}$ が上記排気系外に排出されることが低減できる。

【0040】又、本発明では、 $\text{H}_2\text{O}$ を分解するので、還元触媒36に及ぼす $\text{H}_2\text{O}$ の悪影響が少ない。又、上記排ガス中には高濃度の $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ が存在するため、光触媒50における転化率が多少低くても還元剤として十分な量が期待できる。そして、従来のエンジン30又は車両をそのまま使用できるもので、その作用効果は従来のエンジンでは、得ることができないものである。

【0041】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置によれば、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設され、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用し該 $\text{NO}_x$ を除去できるように構成されているので、この生成メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が還元触媒剤として、下流側の還元触媒に流れ、上記排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応せしめて、 $\text{NO}_x$ を高い効率で除去することができるものである。

【0042】請求項2記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置によれば、請求項1記載の構成において、上記還元触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分に、酸化触媒が配設されているので、上記還元触媒で $\text{NO}_x$ が除去された排ガス中に余ったメタノールが存在している場合、上記還元触媒の下流側に配設されている酸素触媒で酸化し、無害な $\text{CO}_2$ とすることができる。

【0043】請求項3記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置によれば、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段

10

で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用することで該 $\text{NO}_x$ を除去できるように構成されているので、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成せしめ、この生成メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が還元触媒剤として、下流側の還元触媒に流れ、上記排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応せしめて、 $\text{NO}_x$ を高い効率で除去することができるものである。

【0044】又、上記窒素酸化物濃度検出手段により検出された上記 $\text{NO}_x$ 量を浄化するためのメタノールの必要量を上記制御手段で計算し、且つ上記光源の作動時間を制御するので、上記光源のエネルギーを最低限に抑えることができる。請求項4記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置によれば、内燃機関の排ガス通路に上流側から順に、光触媒及び還元触媒が配設されると共に、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中の窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物濃度検出手段と、該光触媒が配設されている排ガス通路部分よりも下流側の排ガス通路部分における排ガス中のハイドロカーボン濃度検出手段と、該光触媒に光を照射する光源と、該光触媒の下流側の該窒素酸化物濃度検出手段及び該ハイドロカーボン濃度検出手段で検出された検出結果に基づいて、該光源における該光触媒への光量を制御する制御手段とを備え、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) を生成し、この生成されたメタノールを上記還元触媒の還元剤として使用することで該 $\text{NO}_x$ が除去できるように構成されているので、上記光触媒で上記排ガス中からメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が生成せしめ、この生成メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が還元触媒剤として、下流側の還元触媒に流れ、上記排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応せしめて、 $\text{NO}_x$ を高い効率で除去することができるものである。

【0045】又、光触媒を通過後、窒素酸化物濃度検出手段及びハイドロカーボン濃度検出手段で検出した上記排ガス中の $\text{NO}_x$ 及びHCの濃度の比率で $\text{NO}_x$ の浄化率をHCの量を制御手段で計算して、その値に相当する出力信号が出力され、上記光量が調整されるので、光源のエネルギーを最低限に抑えることができる。請求項5記載の本発明の内燃機関の排ガス浄化装置によれば、請求項1、3、4記載の構成において、該光触媒が二酸化チタン系の触媒として構成されると共に、該還元触媒が銀系、アルミナ系の触媒として構成されているので、エンジンからの排ガスが排ガス通路を介して光触媒に入ると光源からの光を受けて、光触媒の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と排ガス中の $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ とが作用してメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が生成される。

【0046】この生成メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) が還元触媒剤として、下流側の銀系、アルミナ系で形成された

還元触媒に流れ、上記排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応せしめて $\text{NO}_x$ を高い効率で除去することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態を模式的に示した概要説明図である。

【図2】図1の光触媒の構造を模式的に示した概略説明図であり、(A)は図1の光触媒の断面を示す概略説明図、(B)は図2(A)の2B-2B線に沿う概略断面図であり、左半分のみ示す。

【図3】本発明の実施形態の応用例を模式的に示す図1と同様の状態を示す説明図である。

【図4】本発明の実施形態のその他の応用例を模式的に示す図3と同様の状態を示す概略説明図である。

【図5】従来例の自動車用排ガス浄化装置を示す説明図である。

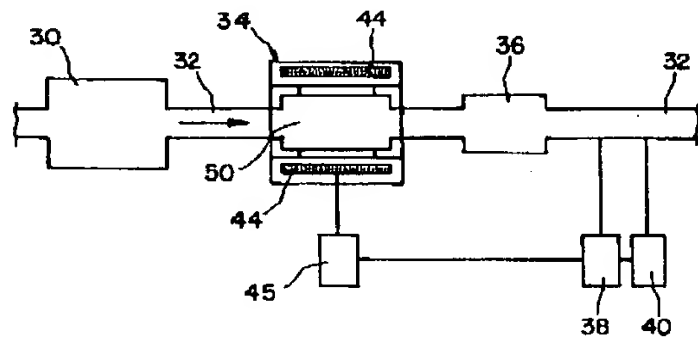
【符号の説明】

30 エンジン  
32 排ガス通路  
34 光触媒  
36 還元触媒

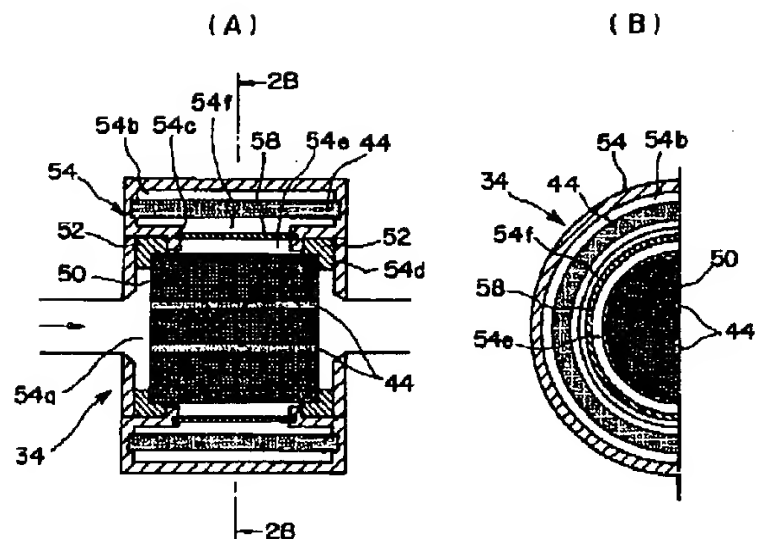
38 窒素酸化物濃度検出手段  
40 ハイドロカーボン濃度検出手段  
44 光源  
45 制御手段  
50 光触媒本体  
52 ワイヤメッシュ型ガスケット  
54 ケーシング  
54a 触媒室  
54b 光源室  
54c 支持部  
54d 支持部  
54e 間隙  
54f 開口  
60 酸化触媒  
58 光透過部材  
62 電気ヒーター  
64 温度検出手段  
70 トラップフィルタ

20

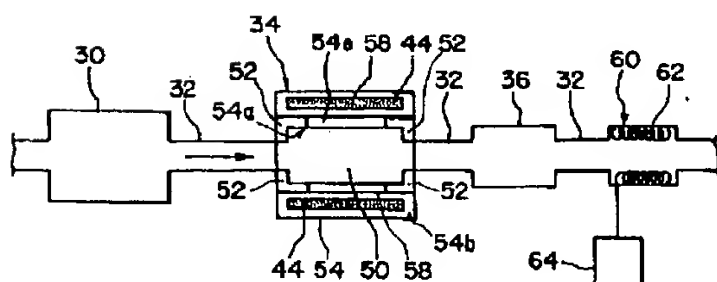
【図1】



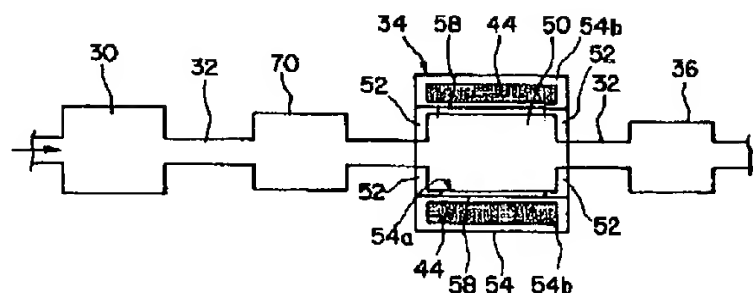
【図2】



【図3】



【図4】





【図5】

